

Docket No.: MUH-12666

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, Alexandria, VA 22313 20231.

By:  Date: September 5, 2003

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Andreas Walter et al.
Appl. No. : 10/609,456
Filed : June 27, 2003
Title : Bis-O-Aminophenols and Processes for Producing Bis-O-Aminophenols

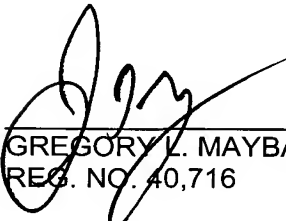
CLAIM FOR PRIORITY

Hon. Commissioner for Patents,
Alexandria, VA 22313-1450
Sir:

Claim is hereby made for a right of priority under Title 35, U.S. Code, Section 119, based upon the German Patent Application 102 28 763.5 filed June 27, 2002.

A certified copy of the above-mentioned foreign patent application is being submitted herewith.

Respectfully submitted,



GREGORY L. MAYBACK
REG. NO. 40,716

Date: September 5, 2003

Lerner and Greenberg, P.A.
Post Office Box 2480
Hollywood, FL 33022-2480
Tel: (954) 925-1100
Fax: (954) 925-1101

/mjb

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 28 763.5

Anmeldetag: 27. Juni 2002

Anmelder/Inhaber: Infineon Technologies AG, München/DE

Bezeichnung: Monomere für Isoliermaterialien in Aluminium-
und Kupfertechnologien

IPC: C 07 C 215/80

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. Juni 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Holß

MÜLLER · HOFFMANN & PARTNER

European Patent Attorneys – European Trademark Attorneys

Innere Wiener Strasse 17
D-81667 München

Anwaltsakte: 12158

Ko/Rb/rg

Anmelderzeichen: 200205831
(2002 E 05818 DE)

27. Juni 2002

Infineon Technologies AG

St.-Martin-Straße 53
81669 München

**Monomere für Isoliermaterialien
in Aluminium- und kupfertechnologien**

Beschreibung

Monomere für Isoliermaterialien in Aluminium- und Kupfertechnologien

5

Die Erfindung betrifft Bis-o-aminophenole sowie Verfahren zu deren Herstellung. Die Bis-o-aminophenole eignen sich für die Herstellung von Poly-o-hydroxyamiden, welche nach Umsetzung zu den entsprechenden Polybenzoxazolen als Dielektrikum in Mikrochips verwendet werden können.

10

Um ein durch kapazitive Kopplung verursachtes Übersprechen von Signalen zu vermeiden, werden in Mikrochips benachbarte Leiterbahnen durch ein zwischen den Leiterbahnen angeordnetes Dielektrikum voneinander isoliert. Verbindungen, die als Dielektrikum eingesetzt werden sollen, müssen verschiedene Anforderungen erfüllen. So hängt die Signallaufzeit in Mikrochips sowohl vom Material der Leiterbahn ab, wie auch vom Dielektrikum, das zwischen den Leiterbahnen angeordnet ist.

15

Je geringer die Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums ist, um so geringer ist auch die Signallaufzeit. Die bisher verwendeten Dielektrika auf der Basis von Siliziumdioxid besitzen eine Dielektrizitätskonstante von ca. 4. Diese Materialien werden nach und nach durch organische Dielektrika ersetzt, die eine deutlich niedrigere Dielektrizitätskonstante aufweisen. Die Dielektrizitätskonstante dieser Materialien liegt meist unterhalb von 3.

20

25

In den gegenwärtig gebräuchlichen Mikrochips bestehen die Leiterbahnen bevorzugt aus Aluminium, AlCu oder AlCuSi. Mit zunehmender Integrationsdichte der Speicherchips geht man wegen seines im Vergleich zu Aluminium geringeren elektrischen Widerstandes auf Kupfer als Leiterbahnmaterial über. Kupfer erlaubt kürzere Signallaufzeiten und damit eine Verringerung des Leiterbahnquerschnittes. Im Gegensatz zu den bisher gebräuchlichen Techniken, bei denen das Dielektrikum in den

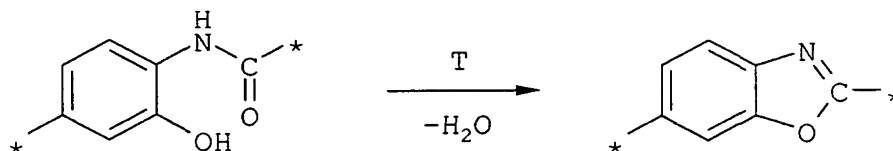
30

35

Gräben zwischen den Leiterbahnen eingefüllt wird, strukturiert man in der Kupfer-Damascene-Technik zuerst das Dielektrikum. Die dabei entstehenden Gräben werden zunächst mit einer sehr dünnen Barriere beschichtet, die beispielsweise aus Titan, Titannitrid, Tantal, Tantalnitrid, Siliziumcarbid, Siliziumnitrid oder Siliziumcarbonitrid besteht. Diese Barriere ist notwendig, um zu vermeiden, dass Metallatome aus der Leiterbahn in das umgebende Dielektrikum diffundieren, wenn während der Herstellung der Mikrochips Produktionsstufen durchlaufen werden, welche Temperaturen von 400°C oder darüber erfordern. Anschließend werden die Gräben zunächst mit Kupfer gefüllt und daraufhin überschüssiges Kupfer mechanisch abgeschliffen. Das Dielektrikum muss daher stabil gegenüber den zum Schleifen verwendeten Materialien sein und eine ausreichende Haftung auf dem Untergrund aufweisen, um während des mechanischen Schleifprozesses nicht abgelöst zu werden. Ferner muss das Dielektrikum in den folgenden Prozessschritten eine ausreichende Stabilität aufweisen, in welchen weitere Bauelemente des Mikrochips erzeugt werden. Dazu muss es beispielsweise eine ausreichende Temperaturstabilität aufweisen und auch bei Temperaturen von mehr als 400°C keine Zersetzung erleiden. Ferner muss das Dielektrikum gegenüber Prozesschemikalien, wie Lösungsmitteln, Strippern, Basen, Säuren oder aggressiven Gasen stabil sein. Weitere Anforderungen sind eine gute Löslichkeit und ausreichende Lagerstabilität der Vorstufen, aus welchen die Dielektrika erzeugt werden.

Polybenzoxazole (PBO) sind Polymere, die eine sehr hohe Wärmebeständigkeit aufweisen. Die Substanzen werden bereits zur Herstellung von Schutz- und Isolierschichten verwendet. Polybenzoxazole können durch Cyclisierung aus Poly-o-hydroxyamiden hergestellt werden. Die Poly-o-hydroxyamide zeigen eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, sowie gute Filmbildungseigenschaften. Sie lassen sich mittels Schleudertechnik einfach auf elektronische Bauteile aufbringen. Nach einer Temperaturbehandlung, bei welcher das Poly-o-hydroxy-

amid zum Polybenzoxazol cyclisiert wird, enthält man ein Polymer, das die gewünschten Eigenschaften aufweist. Polybenzoxazole lassen sich auch direkt in ihrer cyclisierten Form verarbeiten. In der Regel bestehen jedoch in diesem Fall Schwierigkeiten mit der Löslichkeit des Polymers. Der bei der Cyclisierung von Poly-o-hydroxyamiden zu Polybenzoxazolen ablaufende Mechanismus ist im Folgenden schematisch dargestellt:



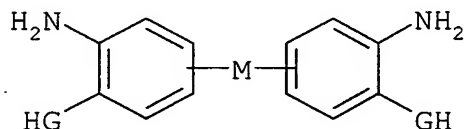
Beim Erhitzen cyclisiert das o-Hydroxyamid zum Oxazol, wobei Wasser freigesetzt wird.

Die Poly-o-hydroxyamide werden durch Umsetzung von Bis-o-aminophenolen mit Dicarbonsäuren hergestellt. Die Eigenschaften des Poly-o-aminophenols und des daraus hergestellten Polybenzoxazols werden wesentlich von den als Ausgangsprodukt verwendeten Monomeren bestimmt. So werden nicht nur das thermische, elektrische oder mechanische Verhalten, sondern auch die Löslichkeit, Hydrolysestabilität, Lagerfähigkeit und zahlreiche weitere Eigenschaften der Polymere durch die Art des bei der Herstellung verwendeten Aminophenols beeinflusst. Um Polybenzoxazole zur Verfügung stellen zu können, die in der Mikroelektronik als Dielektrikum zwischen zwei Metallebenen, zum Beispiel bei Multi-Chip-Modulen, Speicher- und Logikchips oder als Pufferschicht zwischen dem Chip und seinem Gehäuse verwendet werden können, müssen Ausgangsmaterialien zur Verfügung stehen, die dem Polymer gute elektrische, chemische, mechanische und thermische Eigenschaften verleihen.

Monomere für die Herstellung von gut löslichen Polybenzoxazolvorstufen werden beispielsweise in der US 4 525 539 oder der EP 317 942 beschrieben. Durch die ständig wachsenden Anforderungen an die Leistungsfähigkeit der Mikrochips und die damit einhergehende Miniaturisierung der Halbleiterbauelemente ist jedoch eine ständige Weiterentwicklung der Polymermaterialien erforderlich, um auch bei abnehmenden Abmessungen der Bauelemente die für die Polymere geforderten mechanischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften erfüllen zu können. Dies erfordert wiederum eine Fortentwicklung der zur Verfügung stehenden Monomeren für die Herstellung von Polybenzoxazolen bzw. deren löslichen Vorstufen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, neue Ausgangsmaterialien zur Verfügung zu stellen, welche die Herstellung von isolierenden Polymeren ermöglichen, welche eine niedrige Dielektrizitätskonstante sowie eine hohe Temperatur und Chemikalienstabilität aufweisen.

Die Aufgabe wird gelöst mit Bis-o-aminophenolen der Formel I

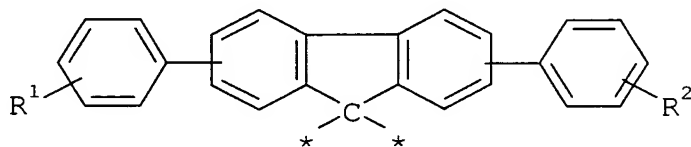
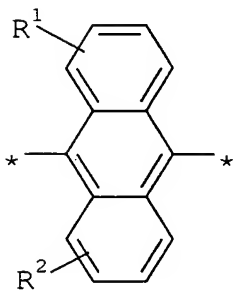
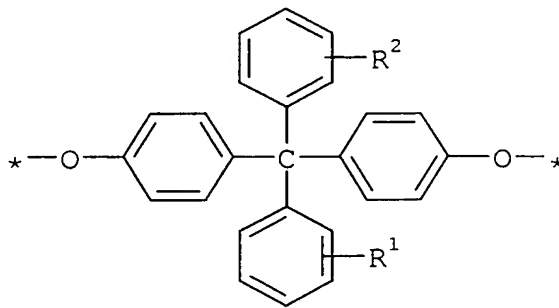
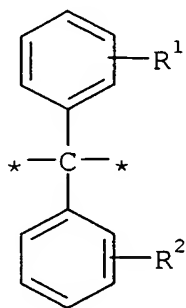


Formel I

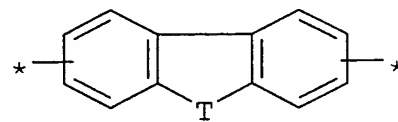
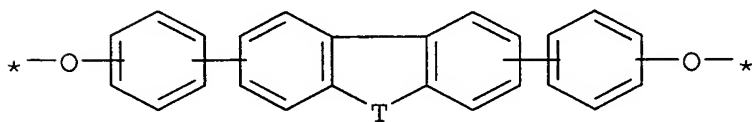
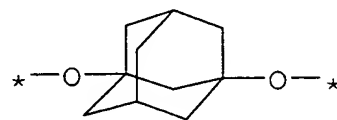
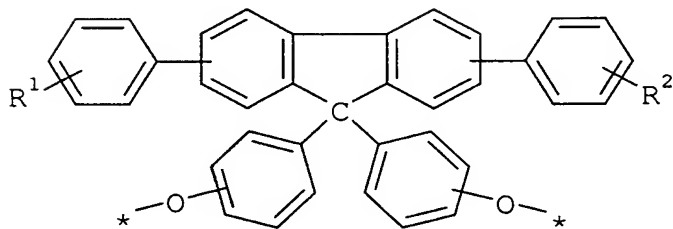
wobei bedeutet:

G: Sauerstoff oder Schwefel;

M:

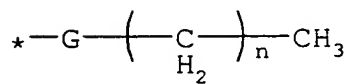
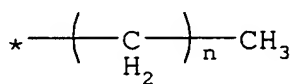
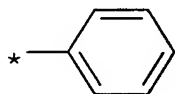


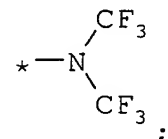
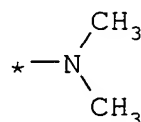
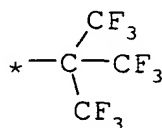
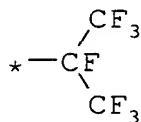
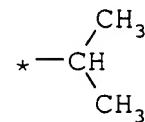
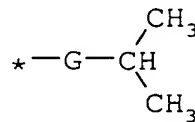
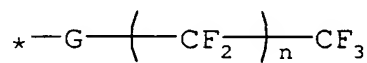
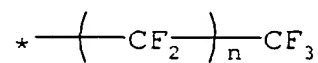
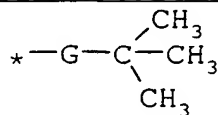
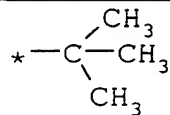
5



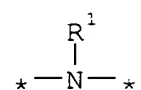
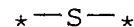
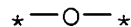
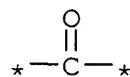
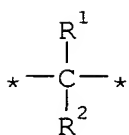
10

R^1, R^2 , jeweils unabhängig:





T:

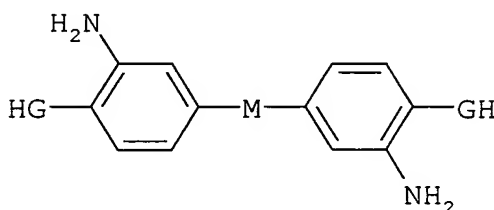


n: 0 bis 5.

Die erfindungsgemäßen Bis-o-aminophenole der Formel I eignen sich für die Herstellung von Poly-o-hydroxyamiden, aus denen polymere Dielektrika erhalten werden können, die eine Dielektrizitätskonstante von $k \leq 2,7$ aufweisen. Diese Polymeren eignen sich sehr gut zum Füllen von engen Gräben. Nach der Cyclisierung des Poly-o-hydroxyamids werden Polybenzoxazole erhalten, die eine hohe Beständigkeit gegenüber Prozesschemikalien aufweisen, wie Lösungsmitteln, Strippern, Basen, Säuren oder aggressiven Gasen. Diese Polymeren eignen sich auch hervorragend für die Kupfer-Damascene-Technik. Während des Schleifprozesses, in dem überschüssiges Kupfer abgetragen wird, treten keine nachteiligen Effekte, wie Ablösungen, Riss- oder Blasenbildungen auf. Die Haftung solcher Dielektrika an den für die Chiptechnologie relevanten Oberflächen, wie Silizium, Siliziumcarbid, Siliziumcarbonitrid, Siliziumnitrid, Siliziumoxid, Titan, Tantal, Titannitrid, Tan-

talnitrid oder Siliziumoxynitrid ist sehr gut. Die aus den erfindungsgemäßen Bis-o-aminophenolen hergestellten Polymeren sind in vielen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Geeignete Lösungsmittel sind zum Beispiel Aceton, Cyclohexanon, Diethylenmono- bzw. -diethylether, N-Methylpyrrolidon, γ -Butyrolacton, Ethyllactat, Methoxymethylacetat, Tetrahydrofuran oder Essigsäureethylester. Sie lassen sich durch Schleuder-, Sprüh- oder Tauchtechniken gut verarbeiten und ergeben Filme von sehr guter Qualität. Die von den erfindungsgemäßen Bis-o-aminophenolen abgeleiteten Polybenzoxazole haben außerdem eine sehr hohe Temperaturstabilität.

Besonders bevorzugt sind Bis-o-aminophenole der Formel II



FORMEL II

wobei M und G die oben angegebene Bedeutung aufweisen. Die Bis-o-aminophenole der Formel II lassen sich in hohen Ausbeuten und hoher Isomerenreinheit darstellen, was die Reinigung der Produkte wesentlich vereinfacht. Die Bis-o-aminophenole der Formel II können daher kostengünstig zur Verfügung gestellt werden.

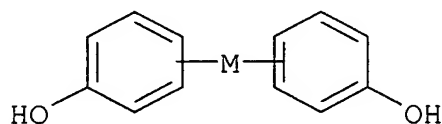
Die erfindungsgemäßen Bis-o-aminophenole unterteilen sich in Bis-o-aminothiophenole (G = S) und Bis-o-aminophenole (G = O). Der Einfachheit halber werden beide Verbindungsklassen unter der Bezeichnung "Bis-o-aminophenole" zusammengefasst. Obwohl sich auch mit Bis-o-aminothiophenolen Polymere mit vorteilhaften Eigenschaften herstellen lassen, haben die Bis-o-aminophenole (G = O) die größere Bedeutung, da sie sich we-

gen ihrer höheren Oxidationsbeständigkeit leichter verarbeiten lassen. Unter den Bis-o-aminophenolen der Formel I sind daher die Verbindungen bevorzugt, in welchen G für ein Sauerstoffatom steht.

5

Um für eine industrielle Anwendung geeignet zu sein, ist es wesentlich, dass die Bis-o-aminophenole der Formel I einfach und kostengünstig zugänglich sind. Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Bis-o-

10



Formel III

15

in welchem M die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung aufweist, mit einem Nitrosieragens zur Nitrosoverbindung nitrosiert wird und die Nitrosoverbindung anschließend zum Bis-o-aminophenol der Formel I reduziert wird.

20

Für die Herstellung der Bis-o-aminophenole der Formel I wird das Diol der Formel III zunächst in einem geeigneten inerten Lösungsmittel bei Raumtemperatur gelöst. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Alkohole, wie Ethanol, Isopropanol oder Butanol, Acetonitril, Ester, wie Ethylacetat oder Propylacetat, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon oder Diethylketon, oder chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Chloroform, Dichlormethan oder Methylenchlorid. Die Lösung enthält dabei vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% des als Edukt verwendeten Diols der Formel III. Anschließend wird ein geeignetes Nitrosierungsgens zugegeben und die erhaltene Mischung bei Temperaturen von vorzugsweise -15 bis 40°C, insbesondere 5 bis 15°C gerührt, bis ein annähernd vollständiger Umsatz des Edukts stattgefunden hat. Geeignete Reaktionszeiten liegen im Allge-

25

30

meinen im Bereich von 1 - 10 Stunden, insbesondere 2 - 4 Stunden. Um die entstandene Nitrosoverbindung abzutrennen, wird zunächst das Lösungsmittel verdampft, vorzugsweise unter vermindertem Druck. Anschließend kann die Nitrosoverbindung
5 durch Umkristallisation aus einem geeigneten Lösungsmittel oder durch säulenchromatografische Trennung mit einem geeigneten Eluenten gereinigt werden.

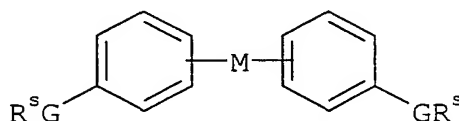
Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist zum einen,
10 dass das als Edukt verwendete Diol der Formel III eine ausreichende Reaktivität aufweist, um innerhalb von für eine industrielle Anwendung interessanten Zeiträumen eine weitgehend vollständige Umsetzung der Dihydroxyverbindung zu erreichen. Ferner müssen die Hydroxygruppen der Dihydroxyverbindung der
15 Formel III nicht durch eine Schutzgruppe geschützt werden, so dass Arbeitsschritte zur Einführung bzw. Abspaltung einer Schutzgruppe entfallen. Steht die Hydroxygruppe in para-Stellung zur Gruppe M, wird die Nitrosogruppe selektiv in ortho-Stellung zur Hydroxygruppe in den Phenylring eingeführt,
20 so dass bei der nachfolgenden Reinigung keine Abtrennung von unerwünschten Isomeren erforderlich ist. Auch dies trägt zur kostengünstigen Herstellung der Bis-ortho-aminophenole der Formel I bei.

25 Für die Nitrosierung können alle üblichen Nitrosierungsagentien verwendet werden. Geeignet sind beispielsweise Isoamylnitrit, Alkylnitrite sowie ein Gemisch aus Natriumnitrit und konzentrierter Schwefelsäure.

30 Die gereinigte Bis-o-nitrosoverbindung wird anschließend zur Bis-o-aminoverbindung reduziert. Dazu wird die Nitrosoverbindung zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Geeignet sind beispielsweise Ether, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan. Die Reduktion zur Aminogruppe erfolgt vorzugsweise
35 mit Wasserstoff unter Katalyse durch einen geeigneten Katalysator. Zur Beschleunigung der Reaktion erfolgt die Hydrierung

vorteilhaft bei erhöhtem Wasserstoffdruck. Ein geeigneter Katalysator ist beispielsweise Palladium auf Aktivkohle.

Die Bis-o-aminophenole der Formel I lassen sich auch über die
5 entsprechenden Nitroverbindungen herstellen. Gegenstand der
Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von
Bis-o-aminophenolen der Formel I, wobei ein Diol der Formel
IV



Formel IV

in welchem M und G die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung
15 aufweisen und R^s eine Schutzgruppe ist, mit einem Nitrier-
agens zur Nitroverbindung nitriert wird und die Nitroverbin-
dung anschließend zum Bis-o-aminophenol der Formel I redu-
ziert wird.

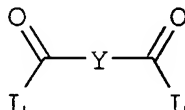
20 Die Nitrierung des geschützten Diols der Formel IV erfolgt
mit üblichen Nitrierreagentien, beispielsweise Salpetersäure,
Salpetersäure-Schwefelsäuregemischen, Distickstoffpentoxid
oder Acetylnitrat. Bei dieser Reaktion ist allerdings erforder-
25 lich, dass die Hydroxygruppen des Edukts durch entspre-
chende Schutzgruppen R^s geschützt sind. Nach einer Reinigung
der Bis-nitroverbindung wird die Nitrogruppe zur Aminogruppe
reduziert. Dazu wird die Bis-nitroverbindung in einem geeig-
neten Lösungsmittel gelöst, beispielsweise Tetrahydrofuran,
mit einem Katalysator versetzt, beispielsweise Palladium auf
30 Aktivkohle, und in einem Autoklaven mit Wasserstoff hydriert.

Die Schutzgruppe R^s wird geeignet so ausgewählt, dass sie bei
der Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe reaktiv ab-
gespalten wird. Die Abspaltung der Schutzgruppe R^s erfordert

in diesem Fall keinen zusätzlichen Produktionsschritt. Besonders geeignet wird als Schutzgruppe R^s eine Benzylgruppe verwendet.

- 5 Die Bis-o-aminophenole der Formel I lassen sich mit Dicarbonsäuren bzw. deren aktivierten Derivaten zu den gewünschten Poly-o-hydroxyamiden umsetzen. Dazu werden die Bis-o-aminophenole der Formel I mit einer Dicarbonsäure oder einem aktivierten Dicarbonsäurederivat der Formel V

10



FORMEL V

- 15 umgesetzt, wobei L für eine Hydroxygruppe oder eine aktivierende Gruppe steht und Y ein an sich beliebiger zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist. Als aktivierende Gruppe für die Dicarbonsäurederivate der Formel V können zum Beispiel Säurechloride oder aktivierte Ester, zum Beispiel Sulfonsäureester
- 20 verwendet werden. Die Umsetzung der Bis-o-aminophenole der Formel I und der Dicarbonsäuren der Formel V kann jedoch auch in Gegenwart einer die Carbonsäure aktivierenden Verbindung, wie zum Beispiel Carbonyldiimidazol oder Dicyclohexylcarbodiimid erfolgen. Im Prinzip eignen sich alle Reagentien, die
- 25 das bei der Reaktion entstandene Wasser an sich binden. Für die Herstellung der Poly-o-hydroxyamide werden die Bis-o-aminophenole der Formel I und die Dicarbonsäure bzw. gegebenenfalls das Dicarbonsäurederivat der Formel V in einem organischen Lösungsmittel bei -20 bis 150°C innerhalb von 5 bis
- 30 20 Stunden zur Reaktion gebracht. Bei Bedarf können die Endgruppen des Polymers mit einem geeigneten Reagenz blockiert werden. Das nach der Reaktion entstandene Poly-o-hydroxyamid wird durch Zutropfen der Reaktionslösung in ein Fällungsmittel gefällt, gewaschen und getrocknet. Geeignete Fällungsmit-

tel sind Wasser, sowie Alkohole, wie Isopropanol, Butanol oder Ethanol. Es können auch Mischungen dieser Fällmittel verwendet werden. Geeignet kann das Fällungsmittel auch von 0,1 % bis zu 10 % Ammoniak enthalten. Das ausgefallene Polymer

5 kann durch Filtration und Trocknung unmittelbar weiterverarbeitet werden und zum Beispiel für den Auftrag auf ein Halbleitersubstrat in einem der weiter oben genannten Lösungsmittel gelöst werden.

10 Die Polymerisation zum Poly-o-hydroxyamid kann in Gegenwart einer Base durchgeführt werden, um frei werdende Säure abzufangen. Geeignete basische Säurefänger sind beispielsweise Pyridin, Triethylamin, Diazabicyclooctan oder Polyvinylpyridin. Es können aber auch andere basische Säurefänger verwendet

15 werden. Insbesondere bevorzugt werden Verbindungen, die im für die Synthese verwendeten Lösungsmittel, zum Beispiel N-Methylpyrrolidon und im Fällungsmittel, zum Beispiel Wasser oder Wasser-Alkohol-Mischungen gut löslich sind, oder solche, die im Lösungsmittel vollkommen unlöslich sind, wie zum Beispiel vernetztes Polyvinylpyridin. Die Säurefänger lassen

20 sich dann bei der Aufarbeitung des Reaktionsprodukts leicht vom entstandenen Poly-o-hydroxyamid abtrennen.

Besonders geeignete Lösungsmittel für die Polymersynthese

25 sind γ -Butyrolacton, Tetrahydrofuran, N-Methylpyrrolidon und Dimethylacetamid. An sich kann jedoch jedes Lösungsmittel verwendet werden, in dem die Ausgangskomponenten gut löslich sind.

30 Die auf diese Weise dargestellten Poly-o-hydroxyamide lassen sich durch Erwärmen unter Cyclisierung nach dem oben erläuterten Mechanismus in die gewünschten Polybenzoxazole überführen. Diese eignen sich wegen ihrer guten elektrischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften sehr gut für eine

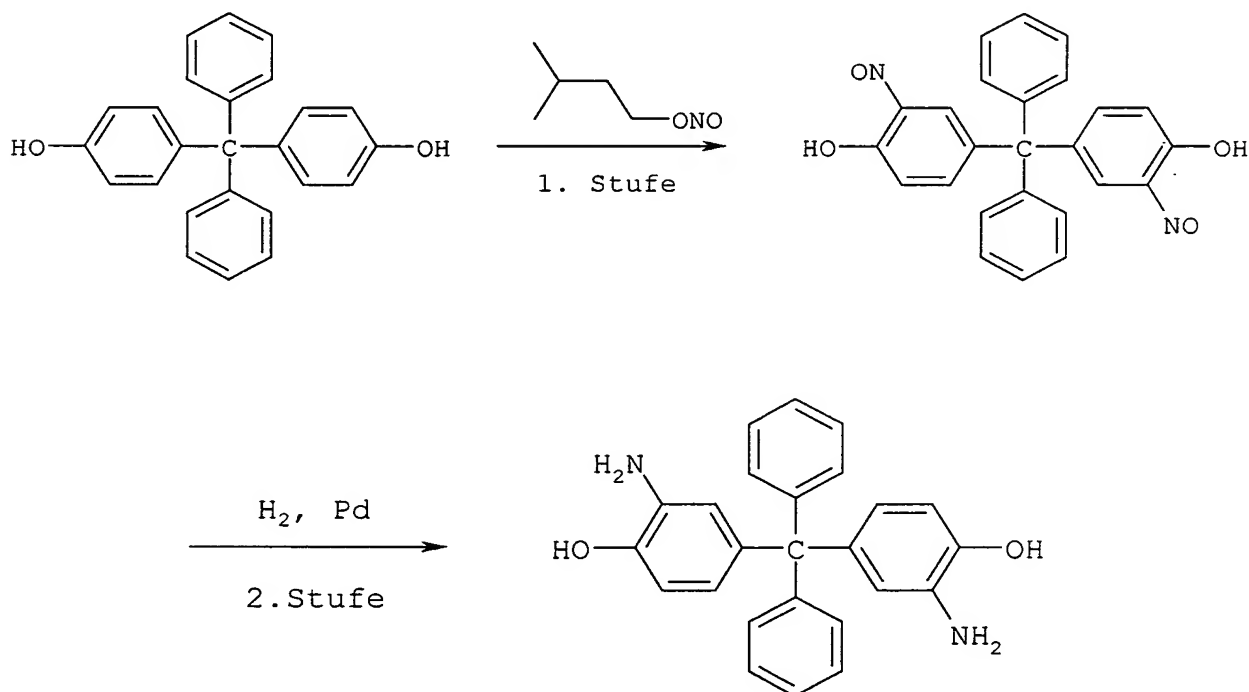
35 Verwendung in der Mikroelektronik.

Die Erfindung wird anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1: Synthese von 3,3' - Diamino-4,4' -
dihydroxytetraphenylmethan

5

Syntheseweg:



10

Stufe 1: Nitrosierung

- 15 20,07 g (0,057 mol) 4,4'-Dihydroxytetraphenylmethan werden in
100 ml Eisessig gelöst und bei RT tropfenweise mit 20 ml Iso-
amylnitrit versetzt. Der Verlauf der Umsetzung wird dünn-
schichtchromatographisch verfolgt, bis kein Ausgangsstoff
mehr nachweisbar ist. Es wird 100 - 200 ml Wasser zugesetzt
20 und vom ausfallenden Feststoff abfiltriert. Dieser wird mit
Methanol verrieben und mehrere Stunden stehen gelassen. Nach
Absaugen und Trocknen wird das Produkt in heißem Toluol auf-
genommen und fraktioniert zur Kristallisation gebracht.

Ausbeute: 21,27 g (91 % d. Theorie)

Stufe 2: Hydrierung und Isolierung als Hydrochlorid

5

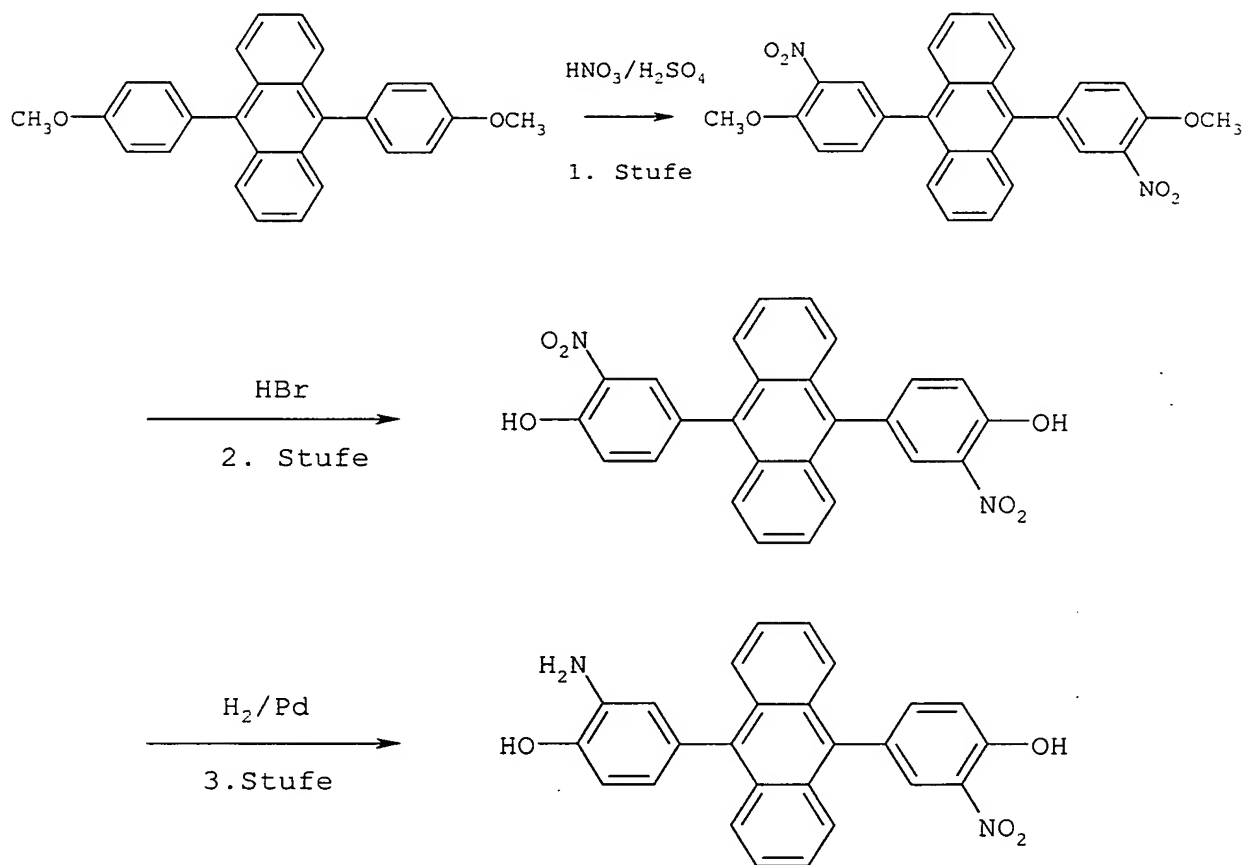
Die Hydrierung erfolgt entsprechend bekannten Verfahren zur Hydrierung von Nitroverbindungen, wie z.B. in EP 905121 Beispiel 8 beschrieben.

- 10 20,5 g (0,05 mol) 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dinitrosotetraphenylmethan werden in 250 ml Tetrahydrofuran (THF) aufgelöst und unter Schutzgas mit 2,00 g Pd-C 5% versetzt. Die Suspension wird in einen zuvor ausgeheizten Hydrierreaktor unter Ar-Schutzgas eingefüllt und bei Raumtemperatur für 24 h und
- 15 2 bar H₂-Druck hydriert. Nach 24 h Hydrierzeit wird die Suspension unter Schutzgas in 150 ml Ethanol p.A. überführt. Die Mischung wird unter Rühren mit 10 ml konz. HCl versetzt und bei vollständig gelöstem Produkt dreimal über ein Büchnertrichter abfiltriert, um den Pd-Katalysator zu entfernen. Die
- 20 so erhaltene Lösung wird bei 70 °C und 300 mbar eingeeengt bis ca. 20 ml Ethanol zurückbleiben und unter schnellem Rühren in eine Lösung aus 700 ml Diethylether und 30 ml Aceton (Selectipur) gegeben. Die Suspension wird für 24 h bei -18 °C gelagert. Anschließend wird der Feststoff abgesaugt und getrock-
- 25 net.

Ausbeute: 21,39 g (94% d. Theorie)

- 30 Beispiel 2: Synthese von 9,10-Bis-(3-amino-4-hydroxyphenyl)-anthracen

Syntheseweg:



Stufe 1: 9,10-Bis-(4-methoxy-3-nitrophenyl)-anthracen

23,43 g (60 mmol) 9,10-Bis-(4-methoxy)-anthracen werden in 250 ml Acetanhydrid vorgelegt und gelöst. Anschließend wird eine Lösung aus 18,7 ml (0,184 mol) Salpetersäure (62 %-ig) in 100 ml Acetanhydrid innerhalb 30 min zur 0 °C kalten Lösung zugetropft. Bei gleicher Temperatur wird für 4 h gerührt und der ausgefallene Feststoff auf einer Fritte abgesaugt. Nach beendeter Reaktion wird die Mischung vorsichtig in 500 ml Eiswasser gegossen und gut durchgerührt. Das Produkt wird abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und umkristallisiert. Das Rohprodukt wird dazu bei Raumtemperatur in Toluol gelöst (2 ml/g), auf 90 °C erhitzt und mit (4 ml/g)

Petrolether versetzt, bis eine Kristallisation einsetzt. Die Mischung wird anschließend langsam auf RT abgekühlt. Die Suspension wird für 4 h im Kühlschrank bei -18 °C gelagert und anschließend abfiltriert. Produkt wird für 24 h bei 200 mbar und 55 °C getrocknet.

Ausbeute: 21,9g (76% d. Theorie)

10 Stufe 2: 9,10-Bis-(4-hydroxy-3-nitrophenyl)-anthracen

19,2 g (0,04 mol) 9,10-Bis-(4-methoxy-3-nitrophenyl)-anthracen werden in einem Gemisch aus 200 ml Butanon und 200 ml konz. HBr 24 h unter Rühren im Rückfluss erhitzt. Die Suspension wird nach beendeter Reaktion am Rotationsverdampfer auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt und das Produkt abgesaugt. Abschließend wird aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 16,64g (92 % d. Theorie)

20

Stufe 3: 9,10-Bis-(3-amino-4-hydroxyphenyl)-anthracen

Die Hydrierung erfolgt entsprechend den bekannten Verfahren zur Hydrierung von Nitro-verbindungen, wie z.B. in EP 905121 Beispiel 8 beschrieben.

13,56 g (30 mmol) 9,10-Bis-(4-hydroxy-3-nitrophenyl)-anthracen werden in 300 ml THF aufgelöst und unter Schutzgas mit 3,00 g Pd-C 5 % versetzt. Die Suspension wird in einen zuvor ausgeheizten Hydrierreaktor unter Ar-Schutzgas eingefüllt und bei Raumtemperatur für 24 h und 2 bar H₂-Druck hydriert. Nach 24 h Hydrierzeit wird die Suspension unter Schutzgas in 100 ml Ethanol p.A. überführt. Die Mischung wird unter Rühren mit 10 ml konz. HCl versetzt und bei vollständig gelöstem Produkt 3x über ein Büchnertrichter abfiltriert, um

den Pd-Katalysator zu entfernen. Die so erhaltene Lösung wird bei 70 °C und 300 mbar eingeeengt bis ca. 20 ml Ethanol zurückbleiben und unter schnellem Rühren in eine Lösung aus 500 ml Diethylether und 20 ml Aceton (Selectipur) gegeben.

- 5 Hierbei fällt das Produkt in Form dunkelvioletter Kristalle aus. Die Suspension wird für 24 h bei -18 °C gelagert. Anschließend wird der Feststoff abgesaugt und getrocknet.

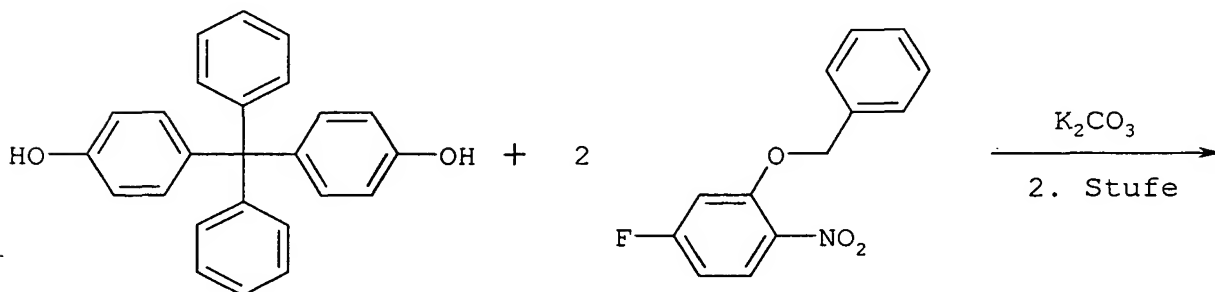
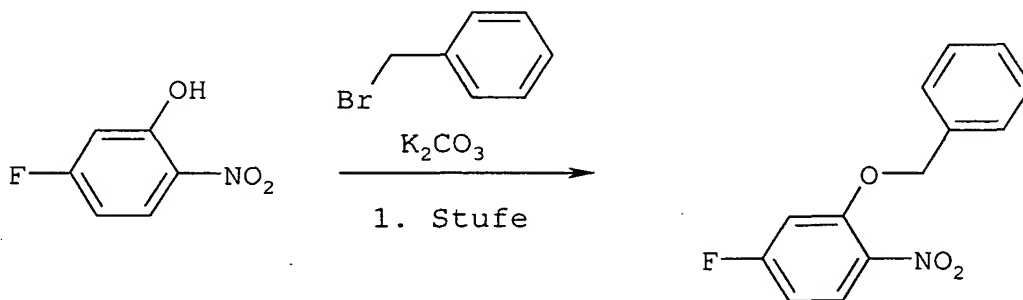
Ausbeute: 12,37 g (89 % d. Theorie)

10

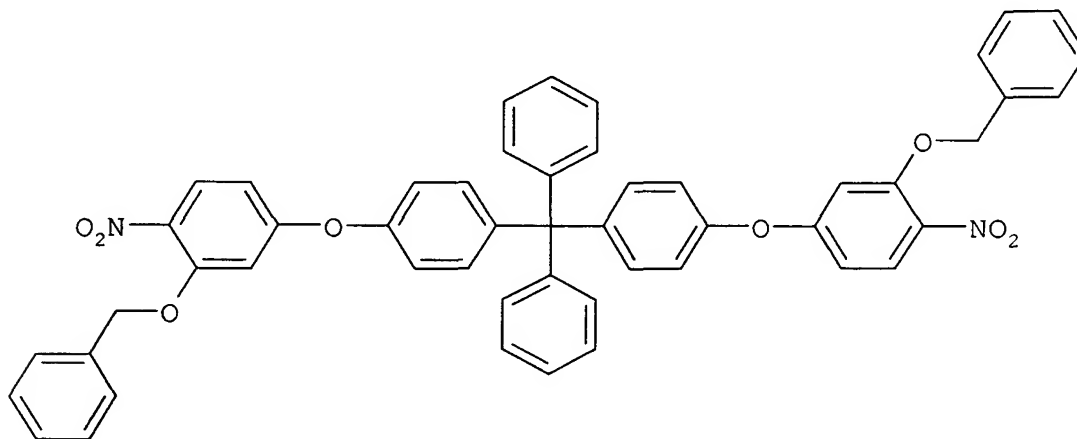
Beispiel 3: Synthese von 4,4'-Di-(3-amino-4-hydroxyphenyloxy)-tetraphenylmethan

15

Syntheseweg:



20



Stufe 1: 3-Benzyloxy-4-nitro-fluorbenzol

5

In einem Dreihalskolben (KPG-Rührer, Rückflusskühler, Schutzgasanschluss) werden 157 g (1.00 mol) 3-Fluor-6-nitrophenol in 500 ml Acetonitril vorgelegt und unter Schutzgas 174 g (1,02 mol) Benzylbromid und 345 g (2,50 mol) Kaliumcarbonat in dieser Reihenfolge zugegeben. Die Mischung wird 3 Stunden bei 90 °C unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Mischung abgesaugt und der zurückbleibende Feststoff mit 2 mal je 100 ml Acetonitril nachgewaschen. Die Lösung wird bis zur Kristallisation eingeengt und das Rohprodukt abgesaugt. Das Rohprodukt wird bei Raumtemperatur in Ethylacetat (1 ml/g Rohprodukt) gelöst und mit Hexan (3,6 ml / g Rohprodukt) ausgefällt. Die Mischung wird über Nacht zur vollständigen Kristallisation bei T < -10 °C gelagert.

20

Ausbeute: 194 g (80 % der Theorie)
Schmelzpunkt: 58 °C

25 Stufe 2: 4,4'-Di-(4-benzyloxy-3-nitrophenyloxy)-tetraphenylmethan

In eine Dreihalskolbenrührapparatur, bestückt mit Schutzgasanschluss sowie KPG-Rührer und Rückflusskühler, werden 30,74 g (87.3 mmol) 4,4'-Dihydroxytetraphenylmethan und 43.65 g (176 mmol) 3-Fluoro-6-nitro-benzyloxyphenol vorgelegt. Zu der Mischung werden 350 ml N,N-Dimethylformamid bei Raumtemperatur zugegeben. Unter Schutzgas werden 61.0 g (354 mmol) K_2CO_3 zu der Lösung zugegeben und diese bei 135 °C für 4 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Der Fortschritt der Reaktion wird stündlich mittels Dünnschichtchromatographie überprüft (Eluent: Petrolether (Fraktion 80-120 °C) : Ethylacetat = 2 : 1 ($R_{f, \text{Produkt}} = 0,49$)). Nach vollständigem Umsatz wird die Suspension bis auf Raumtemperatur abgekühlt und in wässrige KOH Lösung (350 ml H_2O / 7,2 g KOH / 100 g Eis) gegossen. Das Produkt fällt in Form gelber Kristalle aus. Die Fällung wird durch Zusatz von ca. 20 ml Ethylacetat begünstigt. Das Produkt wird abfiltriert, einmal mit 200 ml H_2O nachgespült und anschließend in 350 ml Essigsäurelösung (320 ml H_2O / 30 ml konz. Essigsäure) gegossen. Die Lösung wird für 30 min gerührt, abfiltriert und zusätzlich 2x mit 200 ml H_2O gewaschen.

60 g des Rohprodukts werden in 350 ml Tetrahydrofuran gelöst und bis auf Siedetemperatur erhitzt. Die Lösung wird für 30 min bei Siedetemperatur gehalten und anschließend filtriert. Die Lösung wird erneut bis zur Siedetemperatur erhitzt und für weitere 30 min gerührt. Man tropft so lange Petrolbenzin (Siedebereich 60-80 °C) zu, bis Fällung des Produktes bei 65 °C einsetzt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und für 24 h im Kühlschrank bei 4 °C gelagert. Das Produkt wird durch Filtration abgetrennt und mit zweimal 100 ml Petrolbenzin (Fraktion 60-80 °C) nachgewaschen. Das umkristallisierte Produkt wird bei 50 °C/200 mbar für 24 h getrocknet.

Ausbeute: 63,35 g (90 % d. Theorie)

Stufe 3: 4,4'-Di-(3-amino-4-hydroxyphenyloxy)-
tetraphenylmethan als Hydrochlorid

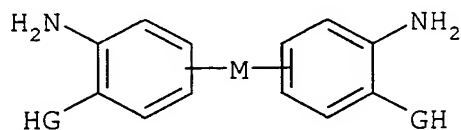
- 5 Die Hydrierung erfolgt entsprechend bekannten Verfahren zur Hydrierung von Nitroverbindungen, wie z.B. in EP 905121 Beispiel 8 beschrieben.

54,48 g (67,57 mmol) 4,4'-Di-(4-benzyloxy-3-nitrophenyloxy)-
10 tetraphenylmethan werden in 600 ml THF aufgelöst und unter Schutzgas mit 5,00 g Pd-C 5 % versetzt. Die Suspension wird in einen zuvor ausgeheizten Hydrierreaktor unter Ar-Schutzgas eingefüllt und bei Raumtemperatur für 24 h und 2 bar H₂-Druck hydriert. Nach 24 h Hydrierzeit wird die Suspension unter
15 Schutzgas in 200 ml Ethanol p.A. überführt. Unter Rühren werden 10 ml konz. HCl zugegeben. Nachdem sich das Produkt vollständig gelöst hat, wird die Mischung dreimal über ein Büchnertrichter abfiltriert, um den Pd-Katalysator zu entfernen. Die so erhaltene Lösung wird bei 70 °C und 300 mbar eingeeengt
20 bis ca. 30 ml Ethanol zurückbleiben und unter schnellem Rühren in eine Lösung aus 700 ml Diethylether und 30 ml Aceton (Selectipur) gegeben. Das Produkt fällt hierbei in Form dunkelvioletter Kristalle aus. Die Suspension wird für 24 h bei -18 °C gelagert und der Feststoff anschließend abgesaugt und
25 getrocknet.

Ausbeute: 37,46 g (87 % d. Theorie)

Patentansprüche

1. Bis-o-aminophenole der Formel I

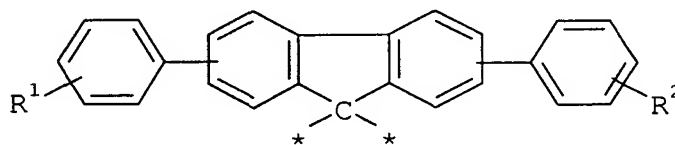
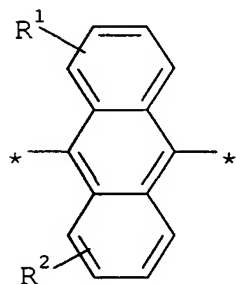
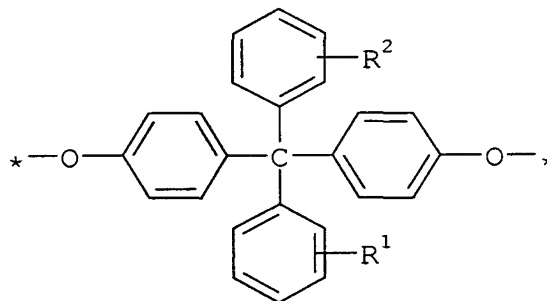
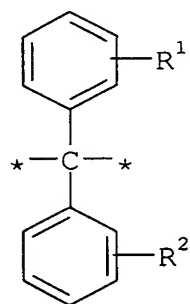


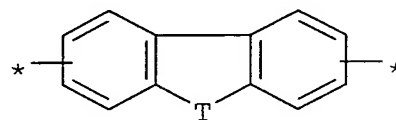
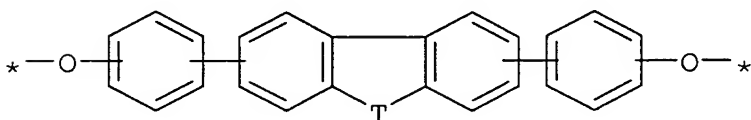
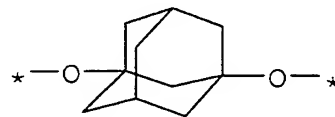
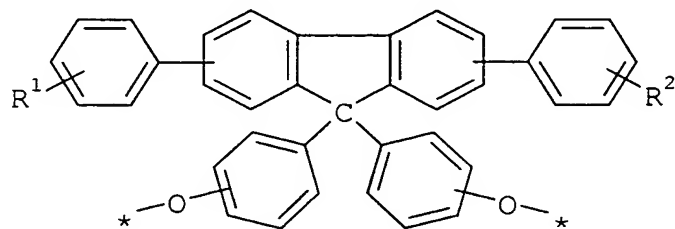
Formel I

wobei bedeutet:

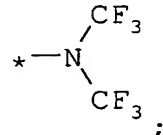
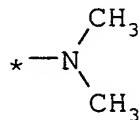
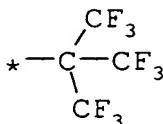
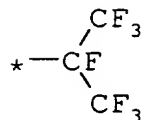
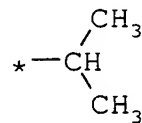
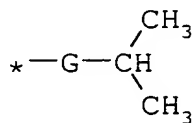
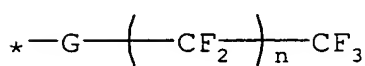
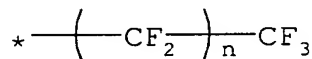
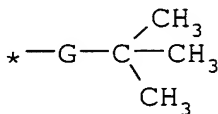
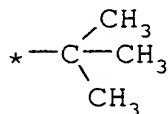
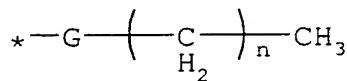
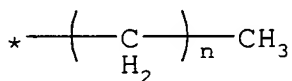
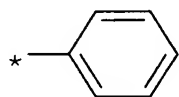
G: Sauerstoff oder Schwefel;

M:





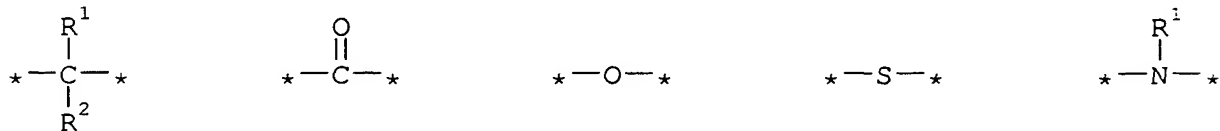
R^1 , R^2 , jeweils unabhängig:



10

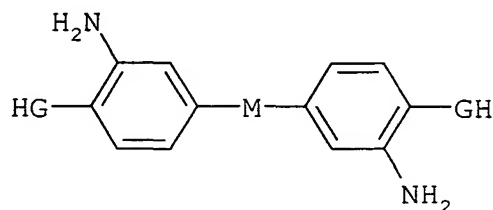
15

T:



5 n: 0 bis 5.

2. Bis-o-aminophenole nach Anspruch 1 der Formel II

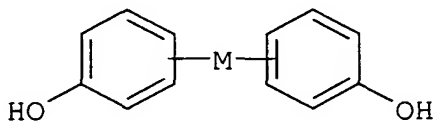


Formel II

wobei M und G die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung aufweisen.

3. Bis-o-aminophenole nach Anspruch 1 oder 2, wobei G ein Sauerstoffatom bedeutet.

4. Verfahren zur Herstellung von Bis-o-aminophenolen der Formel I, wobei ein Diol der Formel III



Formel III

in welchem M die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung aufweist, mit einem Nitrosieragens zur Nitrosoverbindung nitrosiert

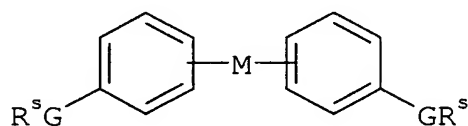
wird und die Nitrosoverbindung anschließend zum Bis-o-aminophenol der Formel I reduziert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Nitrosoverbindung unter Wirkung eines Katalysators mit Wasserstoffgas reduziert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Katalysator Palladium auf Aktivkohle ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, wobei das Nitrosieragens ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist aus Isoamylnitrit, Alkylnitriten sowie einem Gemisch aus Natriumnitrit und konzentrierter Schwefelsäure.

8. Verfahren zur Herstellung von Bis-o-aminophenolen der Formel I, wobei ein Diol der Formel IV



Formel IV

in welchem M und G die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung aufweisen und R^s eine Schutzgruppe ist, mit einem Nitrieragens zur Nitroverbindung nitriert wird und die Nitroverbindung anschließend zum Bis-o-aminophenol der Formel I reduziert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Schutzgruppe R^s eine reaktiv abspaltbare Gruppe ist.

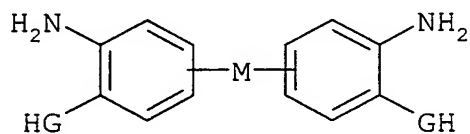
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, wobei die Schutzgruppe R^s eine Benzylgruppe ist.

Zusammenfassung

Monomere für Isoliermaterialien in Aluminium- und Kupfertechnologien

5

Die Erfindung betrifft neue Bis-o-aminophenole der Formel I,



Formel I

15

wobei M die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung aufweist. Diese Bis-o-aminophenole ermöglichen die Herstellung hochtemperaturbeständiger Polybenzoxazole. Die Bis-o-aminophenole werden bevorzugt aus den entsprechenden Diolen hergestellt, die zunächst nitrosiert werden. Anschließend wird die Nitrosoverbindung durch Hydrierung mit Pd/C, H₂ zur Aminoverbindung reduziert.

20